

AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL PESTICIDE

Publication number: JP54147921 (A)

Publication date: 1979-11-19

Inventor(s): NISHIMURA TAMIO; OYAMA HIROSHI; YAMAMURA HIROSHI; MORITA TAKESHI; MATSUMOTO KUNIOMI; WATANABE TETSUO +

Applicant(s): HOKKO CHEM IND CO; MEIJI SEIKA CO +

Classification:

- international: **A01N43/56; C07D403/04; A01N43/48; C07D403/00; (IPC1-7: A01N9/22; C07D403/04)**

- European:

Application number: JP19780054872 19780508

Priority number(s): JP19780054872 19780508

Also published as:

 JP60059683 (B)

 JP1335146 (C)

Abstract of JP 54147921 (A)

PURPOSE: An agricultural and horticultural pesticide effective to rice blast, helminthosporium leaf spot of rice plant, powdery mildew of cucumber, etc., free from phytotoxicity, and harmless to man, beast and fish, containing a specific pyrazolopyrimidine derivative as an effective component

CONSTITUTION: A composition containing a pyrazolopyrimidine derivative of formula [R1 is lower alkyl, phenyl, R2 is alkyl, cyclohexyl, phenyl (which may be substituted by lower alkyl or halogen); R3 is H, alkyl; R2 and R3 may together with adjacent N atom form a heterocyclic ring]. For example, a compound wherein all of the R1-3 are methyl, or a compound where in all of the R1-3 are methyl, or a compound wherein R1 is phenyl, R2 is ethyl, and R3 is H.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑯公開特許公報 (A)

昭54-147921

⑮Int. Cl.⁷ 識別記号 ⑮日本分類 ⑮特許出願公開
A 01 N 9/22 30 F 371.222 7142-4H
C 07 D 403/04 16 E 461 6670-4C 発明の数 1
(C 07 D 403/04) 審査請求 未請求
C 07 D 231/00
C 07 D 239/00) (全 7 頁)

⑯農園芸用殺菌剤

⑯特 願 昭53-54872
⑯出 願 昭53(1978)5月8日
⑯発 明 者 西村民男
東京都板橋区氷川町23の1の40
1
同 大山廣志
茅ヶ崎市堤348番地 B-22-1
9
同 山村宏志

秦野市下大槻410番地 下大槻
団地2-10-304
⑯発 明 者 森田健
厚木市戸田2385番地
同 松本邦臣
町田市成瀬2712-80
⑯出 願 人 北興化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地
⑯代 理 人 弁理士 山下白

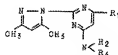
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

一般式

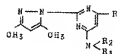


(ただし、式中R₁は低級アルキル基またはフェニル基を示し、R₂はアルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基を示しその場合フェニル基は低級アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、そしてR₃は水素またはアルキル基であり、そしてまたR₂およびR₃は隣接する置換原子と一緒になつて複素環を形成してもよい)で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(1)

- 1 -



(1)

(ただし式中、R₁は低級アルキル基またはフェニル基を示し、R₂はアルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基を示しその場合フェニル基は低級アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、そしてR₃は水素またはアルキル基であり、そしてまたR₂およびR₃は隣接する置換原子と一緒になつて複素環を形成してもよい)で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤に関する。

前記一般式(1)で表わされる化合物のうち一部は武田研究所年報第22巻第27-46頁(昭和37年)、特公昭39-4493号公報および特公昭39-4493号公報において抗植物作用、抗菌作用、抗腫瘍作用などを有することが既知

- 2 -

である。またこれらに類似する化合物としては
 2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
 メチル-6-ヒドロキシピリミジン、2-(3,5-
 ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-
 ヒドロキシピリミジンおよび2-(3,5-
 ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-
 テオシアノピリミジンが菌のいもち病に防
 除活性を有する反面殺菌等の有用殺菌物に対して敏
 しい被害を与えるものであることが武田研究所
 年報第24巻第250-258頁(1965)に記
 して知られている。

本発明者等は一連のピラゾリルピリミジン系
 化合物を多量合成して農園薬用殺菌剤としての
 実用性について鋭意検討した。その結果、前記
 一般式(1)で表わされる特定の化合物群が、穂
 のいもち病、稲のこま葉枯病、キュウリのうど
 んと病などに対して極めて顕著な防除活性を有

- 3 -

をエタノール4mlに溶解し、イソプロピルアミ
 ン1.18g(20ミリモル)を加えて70℃
 で6時間加熱する。反応液を減圧濃縮し、水約
 20mlを加え、2.5% HClで中和後に生じた油
 状物をエーテル30mlで抽出する。エーテル抽
 出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテル
 を留去する。m.p. 133~138℃の白色結晶
 0.93gを得る。これをリグロイン17mlより再
 結晶するとm.p. 158~159℃の無色柱状晶
 0.81g(66.4%)となる。
 0.1251gとして元素分析結果は次のとおりであ
 る。

	C	H	N
計算値	63.64	7.81	28.55
実測値	63.44	7.70	28.66

参考製造例 2.

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
 フエニル-6-イソプロピルアミノピリミジ

することを見出した。これら一連の化合物は有
 用殺菌物には全く被害を与えることなく、また人
 畜毒性や魚毒性もなく安全に使用できるので極
 めて優れた殺菌剤である。

本発明のこのような特徴は前掲技術文献に記
 載された技術的知見からは当業者といえども推
 考しがたいものであり、本発明に係る農園薬用
 殺菌剤は実用性が大いに期待される優れた薬剤
 である。

前記一般式(1)の化合物は前掲技術文献に記
 載された方法に準じて製造することができる。

以下に参考製造例を示す。

参考製造例 1

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
 メチル-6-イソプロピルアミノピリミジン
 (化合物5)

対応する6-クロル体1.11g(5ミリモル)

- 4 -

ン(化合物517)

対応する6-クロル体4g(14ミリモル)
 をエタノール30mlに溶解し、イソプロピルア
 ミン4.12g(70ミリモル)を加えて70℃
 で6時間加熱する。反応液を減圧濃縮し、水
 20mlを加え、水に不溶の油状物をエーテル40
 mlで抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで
 乾燥後、エーテルを留去する。m.p. 148~155
 ℃の褐色結晶2.25gを得る。これをTHF-ヘキ
 サン(1:3)25mlより再結晶してm.p. 154
 ~155℃の淡赤色柱状晶2.05g(47.5%)を得
 る。

0.1251gとして元素分析結果は次のとおりであ
 る。

	C	H	N
計算値	70.32	6.89	22.78
実測値	70.46	6.90	22.89

参考製造例 3

- 5 -

- 6 -

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
-フエニル-6-アヘキシルアミノピリミジン
(化合物 19)

対応する6-クロル体 1.14g (4ミリモル)
とローヘキシルアミン 2.02g (20ミリモル)
とをエタノール 100ml 中で 60℃ で 1 時間加温
する。反応液を濃縮後、水約 10ml を加え、10
分 80℃ で中和し、不溶物を回収する。m.p.
136~140℃ の生成物 1.37g を得る。これを
9.5 分エタノール 5ml より再結晶すると m.p.
139~140.5℃ の無色板状結晶 1.15g (82.1%)
を得る。

C₂₁H₂₇N₅ として元素分析結果は次のとおりで
ある。

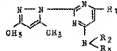
	C	H	N
計算値	72.17	7.79	20.04
実測値	71.95	7.61	20.10

参考製造例 4.

- 7 -

このような方法により製造された化合物を例
示するが化合物番号は以下の実施例および試験
例においても参照される。

第 1 表



化合物 No.	R ₁	N < R ₂ R ₃	融点 (°C) または 屈折率 (n _D)
1	OH ₃	NHOH ₃	m.p. 116~116.5
2	OH ₃	N < OH ₃ CH ₃	m.p. 90~91.5
3	OH ₃	NHO ₂ H ₃	m.p. 97~100
4	OH ₃	NHO ₃ H ₇ -n	m.p. 105~106
5	OH ₃	NHO ₃ H ₇ -1	m.p. 138~139
6	OH ₃	N < O ₂ H ₅ O ₂ H ₅	n _D ²⁵ = 1.5694
7	OH ₃	NHO ₄ H ₉ -n	m.p. 80.5~83.0
8	OH ₃	NHO ₅ H ₁₁ -n	m.p. 140~141

- 9 -

特開 昭54-147921(3)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
-フエニル-6-アヘニルピリミジン (化合物
No. 20)

対応する6-クロル体 1.14g (4ミリモル)
とアヘニル 1.86g (20ミリモル) とをエタノ
ール 100ml 中において 60℃ で 1 時間加温後、
85℃ で 3 時間加温する。反応液を濃縮後、水
10ml を加え、生じた油状物をクロロホルム 25
ml で抽出する。抽出液を無水酢酸ナトリウムで
乾燥後、クロロホルムを蒸出する。m.p. 173
~175℃ の褐色結晶 1.06g を得る。これをエタ
ノール 7ml より再結晶して m.p. 173~174℃
の無色柱状結晶 0.85g (62.0%) を得る。

C₂₁H₁₉N₅ として元素分析結果は次のとおりであ
る。

	C	H	N
計算値	73.88	5.61	20.52
実測値	73.83	5.62	20.72

- 8 -

9	OH ₃	NHO ₆ H ₁₃ -n	n _D ²⁵ = 1.5594
10	OH ₃	NHO ₈ H ₁₇ -n	n _D ²⁵ = 1.5437
11	OH ₃	NH-	m.p. 124.5~176
12	OH ₃	NH-	m.p. 143~145
13	OH ₃	NH-	m.p. 111~112.5
14	OH ₃	NH-	n _D ²⁵ = 1.5860
15		NHO ₂ H ₃	m.p. 162~163
16		NHO ₃ H ₇ -n	m.p. 130~132
17		NHO ₃ H ₇ -1	m.p. 154~155
18		NHO ₄ H ₉ -n	m.p. 125.5~127.5
19		NHO ₆ H ₁₃ -n	m.p. 139~140.5
20		NH-	m.p. 173~174
21	OH ₃	NH-	m.p. 173.5~174
22		NH-	m.p. 214~215
23	OH ₃	NH-	m.p. 167~169
24		NH-	m.p. 178~179

(注) = シクロヘキシル = フェニル

- 10 -

本発明の農薬用殺菌剤を農薬作物の病害防除に使用するには、本発明の化合物をそのままあるいは水、固体粉末その他の適当な担体を用いて轉載し必要に応じて展着剤等の補助剤を加えて使用するか、または農薬製造に一般的に行われている方法により各種の液体あるいは固体担体と混合し、必要ならば緩衝剤、展着剤、分散剤、乳化剤、固着剤等の補助剤を加え、水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤、微粒剤等の各種の製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するにあつては、液体担体としては例えば水、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、極性の大きなジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤、固体担体としてはクレー、タルク、カオリン、ベントナイト、珪酸土、炭酸カルシウム、硫酸等の無機質粉末

-11-

を分散液として使用することができ、粉剤、粒剤、微粒剤等として用いる場合には0.3~50%含まれるようにすることが望ましい。

次に本発明の農薬用殺菌剤の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1 水和剤

化合物6の化合物20重量部とポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル5重量部、リグニンスルホン酸カルシウム3重量部および珪酸土72重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分20%を含む水和剤を得る。

実施例 2 粒剤

化合物6の化合物5重量部とリグニンスルホン酸カルシウム1重量部、ベントナイト30重量部およびクレー64重量部を均一に粉砕混合し、次に適量の水を加えて練合した後造粒して乾燥すれば、有効成分5%を含む粒剤を得

-13-

る。本剤その他の有機質粉末類を用いることができ、補助剤としては非イオン、陰イオン、陽イオンまたは両性界面活性剤、リグニンスルホン酸あるいはその塩、ガム類、脂肪族塩、ノナルセルロース等の糊料が挙げられる。

更に必要ならば、他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤、殺線虫剤等の殺薬または肥料等を混合して用いることもできる。

本発明の農薬用殺菌剤は病害防除が望まれる作物に直接散布して用いることができるほか、必要に応じて水面や土壌表面等の作物の生育環境に適用することもでき、土壌中に混和して使用することもできる。本発明の農薬用殺菌剤を液剤として使用する場合には、懸濁散布液中に本発明の化合物が10~1000ppmの濃度で含まれるようにするのが望ましく、噴霧小量散布、航空機散布等の場合には必要に応じてより

-12-

る。

実施例 3 粉剤

化合物6の化合物3重量部と無水硫酸粉末0.5重量部、ステアリン酸カルシウム0.5重量部、クレー50重量部およびタルク46重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分3%を含む粉剤を得る。

実施例 4 乳剤

化合物6の化合物20重量部とジメチルホルムアミド30重量部、キシレン35重量部およびポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル15重量部を均一に溶解混合すれば、有効成分20%を含む乳剤を得る。

試験例 1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直径9cmの培養鉢で土耕栽培した水稻(品種 昭日)の第3葉期前に所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布1日後にいも

-14-

ち病斑の胞子胎嚢を顕微鏡した。接種後一夜湿度条件下(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除値を算出した。また罹病に対する被害を次の指標により調査した。結果は第2表のとおりである。

$$\text{防除値(\%)} = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

被害の調査指標

- 5: 激甚 2: 若干
4: 甚 1: わずか
3: 多 0: なし

第 2 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除値(%)	被害程度
1	200	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0

-15-

表中、比較薬剤1は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジンを、比較薬剤2は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-ヒドロキシピリミジンを、そして比較薬剤3は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-チオピリミジンをそれぞれ含有するものであり、また比較薬剤4は0,0-ジイソプロピル8-ベンジルホスホロチオレートを含む市販の殺菌剤(商品名キタジンプ乳剤)である。

試験例2 水稲のいもち病防除効果試験(治療) 温室内で直落9cmの果穂餅で土耕栽培した水稲(品種 朝日)の第3葉期田にいもち病菌の胞子胎嚢を顕微鏡した。接種後一夜湿度条件下(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種1日後に所定濃度に希釈した供

-17-

5	200	100	0
6	"	100	0
7	"	100	0
8	"	100	0
9	"	100	0
10	"	100	0
11	"	100	0
12	"	100	0
13	"	100	0
14	"	100	0
16	"	76	0
17	"	80	0
18	"	89	0
19	"	93	0
20	"	75	0
21	"	81	0
22	"	84	0
25	"	85	0
24	"	83	0

比較薬剤1	200	75	5
" 2	"	76	5
" 3	"	74	5
" 4	480	76	0

無散布区 - 0 -

-16-

試薬液を散布した。散布5日後に試験例1と同様に防除値および被害程度を調査した。

なお比較薬剤1、2、3および4は試験例1と同じ薬剤を使用した。試験結果は第3表のとおりである。

第 3 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除値(%)	被害程度
1	200	85	0
2	"	100	0
3	"	70	0
4	"	70	0
5	"	75	0
7	"	100	0
8	"	85	0
9	"	92	0
12	"	100	0
13	"	83	0
14	"	100	0
21	"	90	0
22	"	91	0

-18-

23		90	0
24		90	0
比較薬剤 1	200	70	5
2	"	71	5
3	"	70	5
4	480	80	0
無散布区	—	0	—

試験例 3 水稻ごま葉枯病防除効果試験

温室内で直径9cmの素鉢鉢で土耕栽培した水稻(品種 朝日)の第4本葉期出に所定濃度に希釈した薬液を散布し、散布1日後に稲ごま葉枯病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除価を算出した。また試験例1と同様な方法により稲に対する薬害を調査した。

結果は第4表のとおりである。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

比較薬剤 1、2および3は試験例1と同じものを使用し、比較薬剤 4は化合物名 2,4-ジクロロ-6-(o-クロロアニリノ)-1,3,5-トリアジンを含む市販の殺菌剤(一般名トリアジン)を使用した。

試験例 4 ヤユリうどんこ病防除効果試験

温室内で直径9cmの素鉢鉢で土耕栽培したヤユリ(品種 相模半白)の第1葉期出に所定濃度に希釈した薬液を10㎡宛散布し、一夜放置後うどんこ病菌胞子懸濁液を噴霧接種した。接種10日後に病斑面積歩合(%)を調査して次式により防除価(%)を算出した。その結果は第5表のとおりである。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑面積歩合}}{\text{無散布区の病斑面積歩合}}\right) \times 100$$

第 5 表

- 21 -

第 4 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
1	500	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	100	0
6	"	100	0
7	"	100	0
8	"	90	0
9	"	100	0
10	"	100	0
11	"	100	0
12	"	100	0
13	"	100	0
15	"	99	0
17	"	84	0
比較薬剤 1	500	75	5
" 2	"	73	5
" 3	"	70	5
" 4	"	90	0
無散布区	—	0	—

- 20 -

化合物名	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
1	200	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	95	0
6	"	82	0
7	"	94	0
8	"	95	0
9	"	100	0
10	"	90	0
11	"	100	0
12	"	100	0
14	"	92	0
15	"	100	0
16	"	100	0
17	"	100	0
18	"	97	0
19	"	100	0
20	"	99	0
21	"	90	0
22	"	91	0
比較薬剤	200	100	0

- 22 -

第1頁の続き

⑦発明者 渡辺哲郎
横浜市神奈川区松見町二丁目39
0番地の3

⑧出願人 明治製菓株式会社
東京都中央区京橋二丁目4番16
号

比較薬剤は化学式 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{O} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{H}_9-\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_9(\text{V}) \end{cases}$

で表わされる化合物を有効成分とする市販の殺
菌剤(商品名デンマート)を使用した。

特許出願人 北興化学工業株式会社

岡上 明治製菓株式会社

代理人 弁理士 山下 白